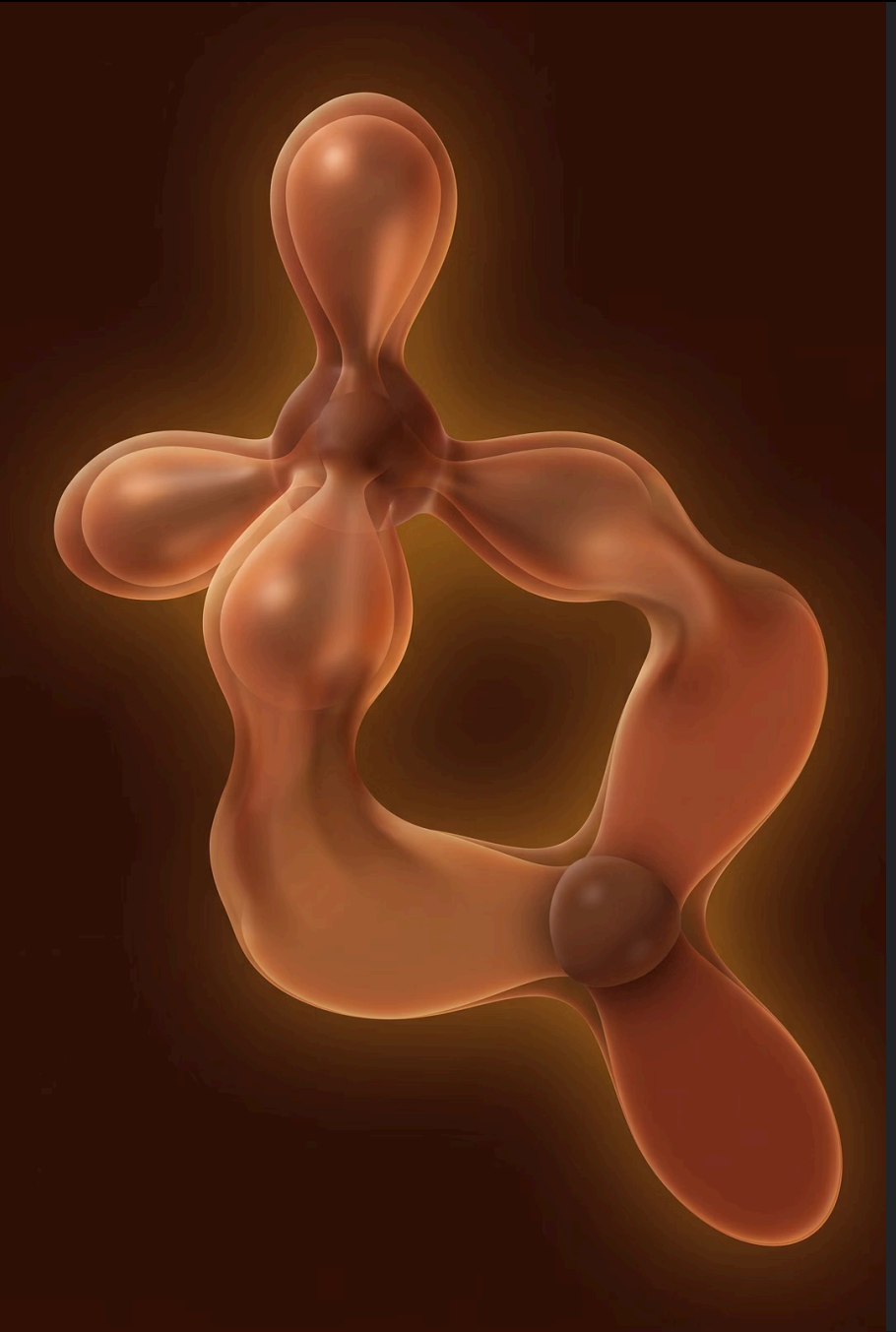


E2 Mekanizması ve Zaitsev Kuralı

Ders Sunumu

Teradigma

Karbon Atomunun İki Yüzü: sp^3 ve sp^2

SP³ HİBRİTLEŞMESİ

Reaksiyon Öncesi

Reaksiyon başlamadan önce karbon **sp^3 hibritleşmesi** yapmış durumdadır:

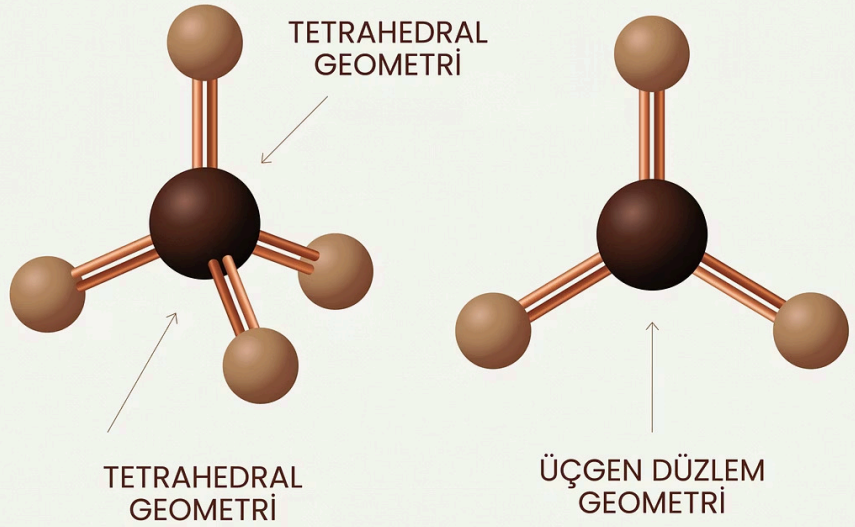
- Bağ açıları yaklaşık 109,5 derece → **tetrahedral** (dörtyüzlü) geometri
- Elektronlar birbirinden en uzak konumda → molekülün enerjisi en düşük seviyede

SP² HİBRİTLEŞMESİ

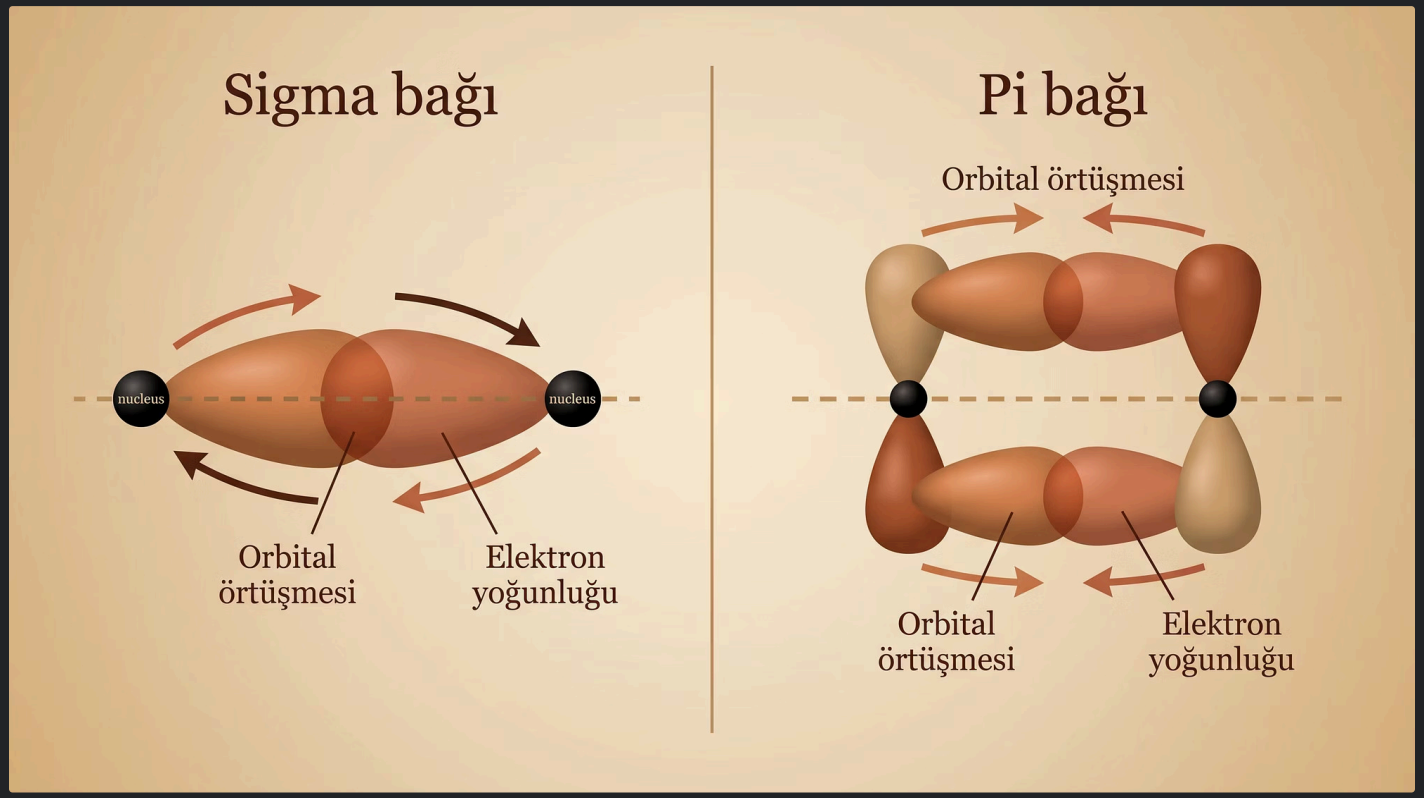
Reaksiyon Sonrası

E2 reaksiyonu sonunda karbon **sp^2 hibritleşmesine** geçer:

- Bağ açıları 120 dereceye çıkar → **trigonal planar** (düzlem üçgen) geometri
- İki sigma (σ) bağı kırılarak yerine bir pi (π) bağı inşa edilir



Sigma mı, Pi mi?



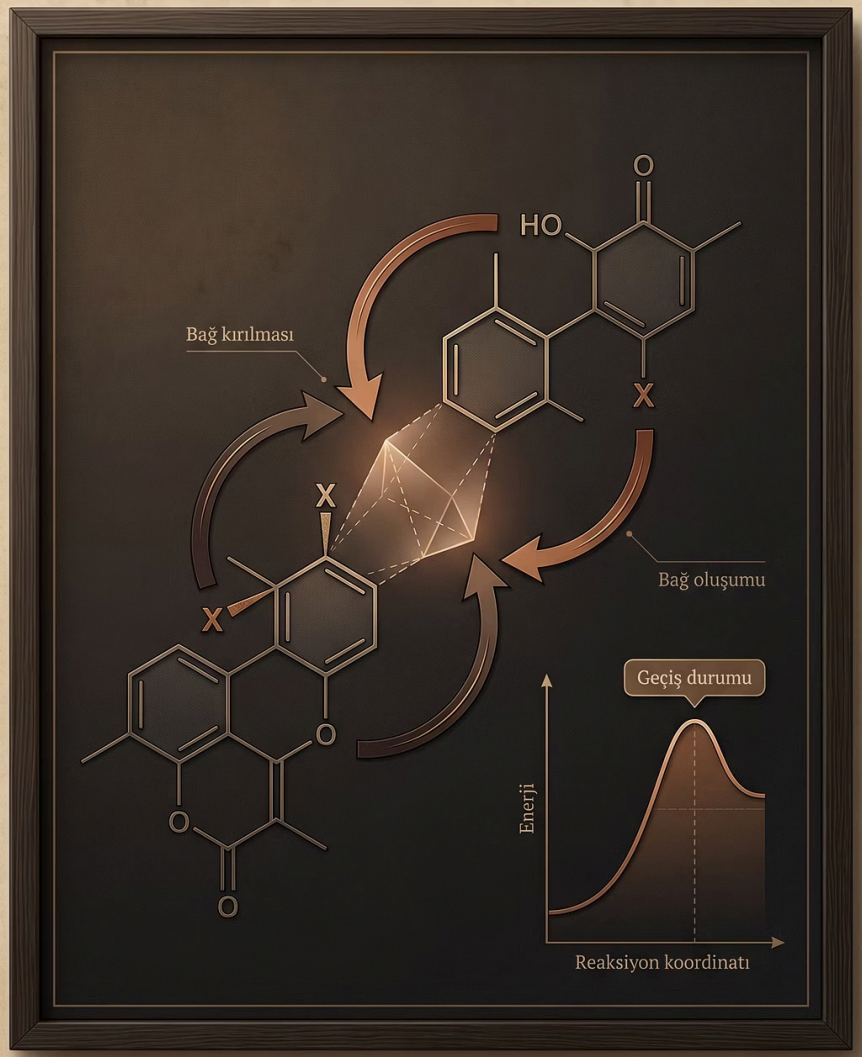
E2 mekanizması; güçlü sigma bağlarının kırılıp yerine pi bağının inşa edildiği bu dönüşümün, dışarıdan gelen bir baz tarafından nasıl tetiklendiğinin hikâyesidir.

Sigma (σ) Bağı

Sigma bağı: Atom çekirdekleri arasındaki eksen boyunca elektronların paylaşılmasıyla oluşan güçlü bağ

Pi (π) Bağı

Pi bağı: Hibritleşmeye katılmayan p-orbitallerinin yan yana örtüşmesiyle meydana gelen bağ



E2 Nedir? İkinci Dereceden Kinetik

Tanım

E2 (Eliminasyon, Bimoleküler): Reaksiyon hızı hem substratın hem de bazın derişimine bağlıdır.

İki Molekül

Reaksiyonun gerçekleştiği kritik anda iki molekül de sahnededir

Ara Ürün Yok

Herhangi bir ara ürün (karbokatyon veya karbanyon) oluşmaz

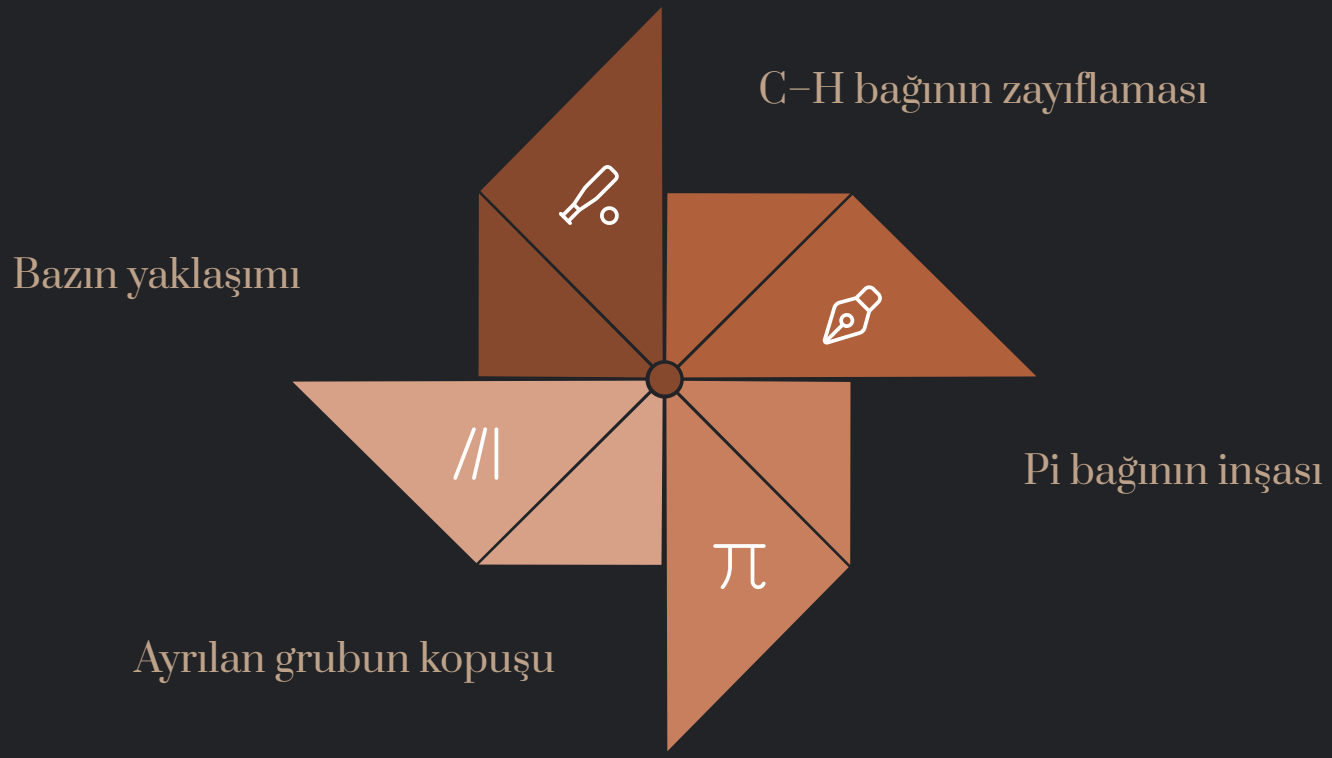
Geçiş Hali

Sistem doğrudan başlangıç maddelerinden ürünlere, yüksek enerjili bir **geçiş hali** üzerinden akar

Bu; maddenin, dışarıdan bir etki olmadan kendiliğinden bu geçişi yapamayacağını gösterir.

Konsertif Hareket: Her Şey Aynı Anda

E2'nin en dikkat çekici özelliği **tek basamaklı (konsertif)** olmasıdır — bağların kırılması ve oluşması aynı anda gerçekleşir.



Bu dört olayın eş zamanlı gerçekleşmesi, E2'yi diğer eliminasyon mekanizmalarından temelden ayıran özelliğidir.

Dört Olayın Senkronizasyonu

Bu dört olayın zaman farkı olmaksızın, bir **tahterevallinin hareketi gibi** mükemmel bir uyum içinde gerçekleşmesi tasarlanmış bir denge gerektirir.

Bağımlılık Zinciri

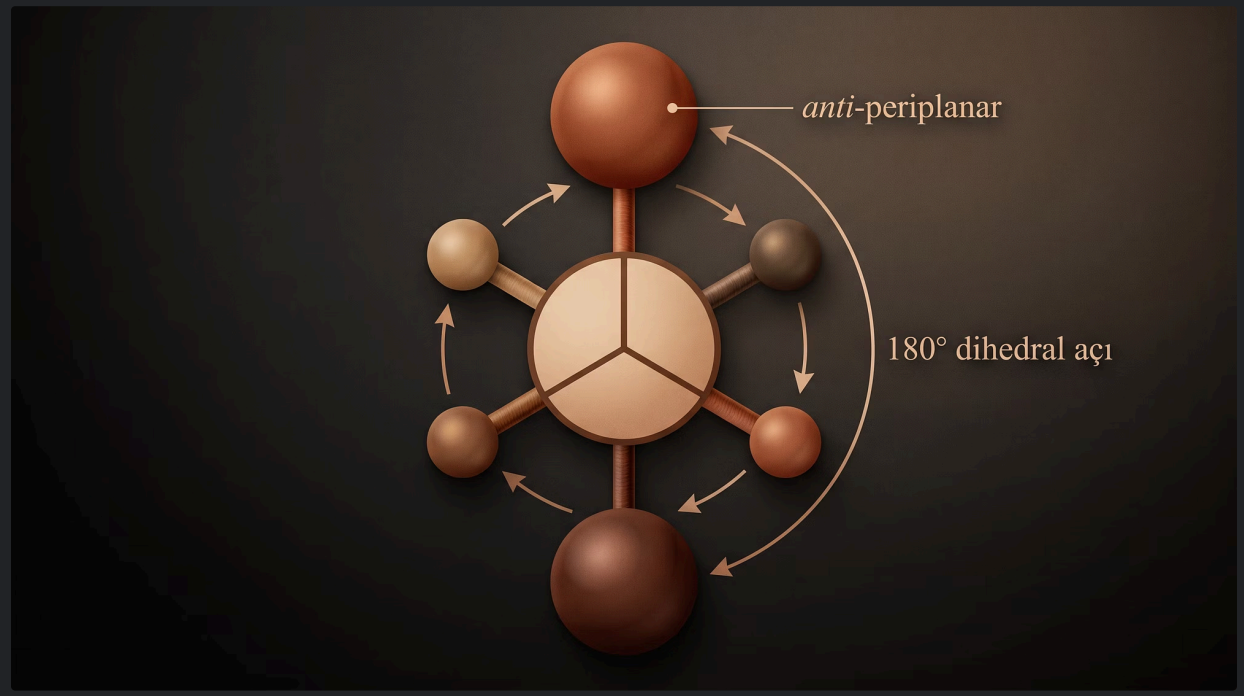
Her adım bir öncekine bağlıdır; sırası bozulursa reaksiyon gerçekleşmez

Hassas Zamanlama

Şuursuz atomlar bu hassas zamanlamayı kendiliğinden üretemez

> Peki bu zamanlamayı kim düzenledi? Senkronizasyonun kendisi, bir nizamın varlığına işaret eder.

Anti-Periplanar Geometri: 180 Derecelik Zorunluluk



E2 reaksiyonunun gerçekleşmesi için atomların uzayda **anti-periplanar** konumda hizalanması şarttır: koparılan proton ile ayrılan grup tam 180 derecelik açı oluşturmalıdır.

> ⚠ Bu bir tercih değil, **kuantum mekaniksel bir zorunluluktur.**

- C–H sigma orbitali ile C–X sigma karşıt-bağ orbitali aynı düzlemde ve paralel olmalıdır
- Bu hizalama sağlanmadan orbital örtüşmesi gerçekleşemez, pi bağı inşa edilemez

Anti-Periplanar Geometri: Enerji Boyutu

Staggered Anti-periplanar (düşük enerji, reaksiyon gerçekleşir)

Aksiyal trans-diaksiyal gerekliliği karşılandı

Eclipsed Syn-periplanar (yüksek enerji, reaksiyon gerçekleşmez)

Aksiyal trans-diaksiyal gerekliliği karşılanmadı

Anti-periplanar konformasyon aynı zamanda **en düşük enerjili** düzenlemedir:

Staggered Konformasyon

Gruplar "staggered" (şaşırtmalı) pozisyonda → elektron bulutları arasındaki itme en aza iner

Syn-Periplanar Konformasyon

"Syn-periplanar" (çakışık) konformasyon yüksek enerjilidir → reaksiyon gerçekleşmez

Sikloheksan Kuralı

Halkalı yapılarda hem ayrılan grup hem koparılacak hidrojen **aksiyal ve trans-diaksiyal** konumda olmalıdır

Geometrik Zorunluluk Ne Anlama Gelir?

Atomlar, rastgele çarpışmalarıyla bu hassas hizalamayı sağlayamaz. Bir anahtarın kilide girmesi gibi belirli bir geometrik şarta tabi kılınmışlardır.

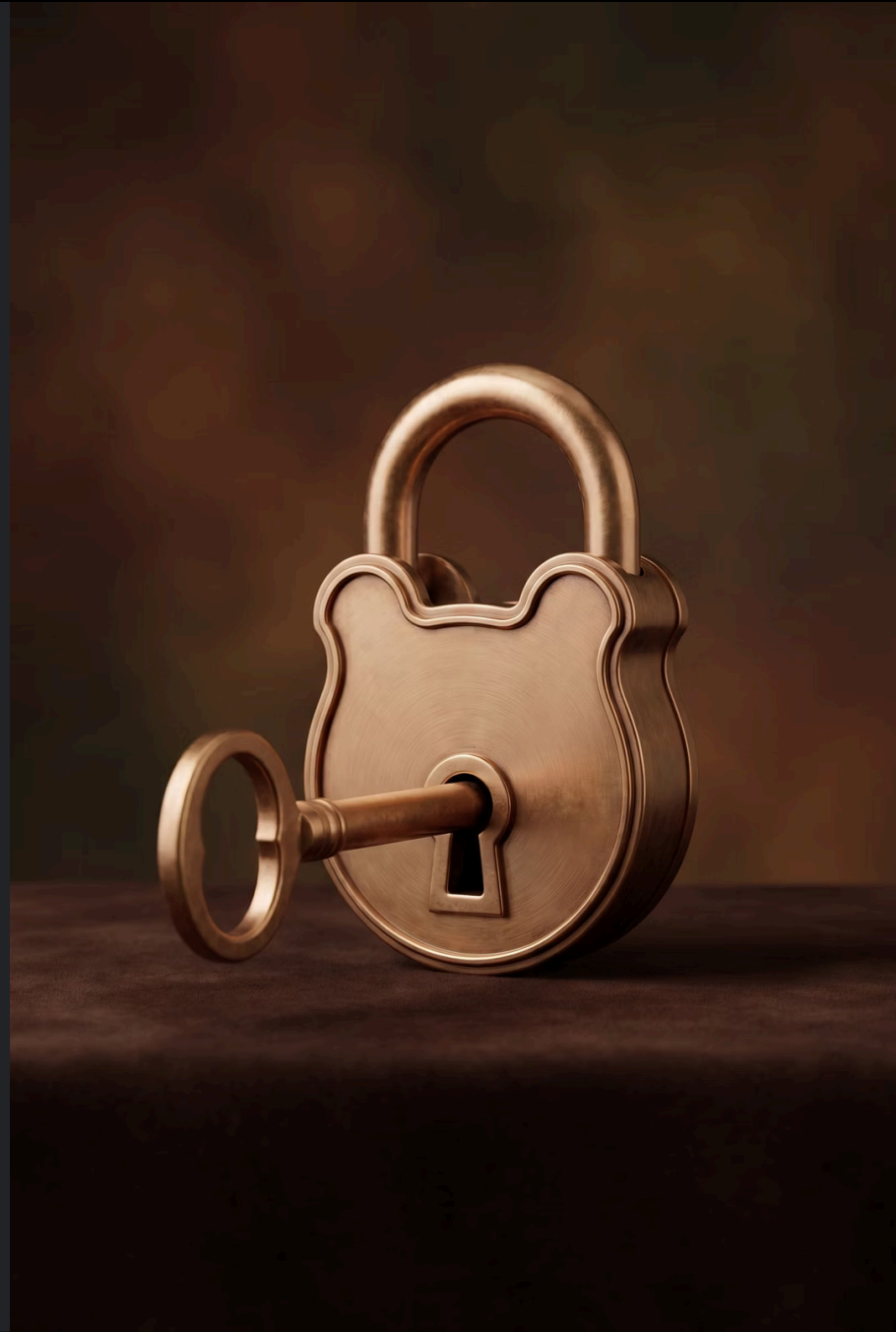
Şart Sağlanırsa

Reaksiyon gerçekleşir

Şart Sağlanmazsa

Reaksiyon kesinlikle gerçekleşmez

> Madde, yasaların koyucusu değil; üzerinde bu yasaların icra edildiği sahnedir.



E1 mi, E2 mi? Temel Farklar

Özellik	E1	E2
Kinetik	Birinci dereceden (sadece substrata bağlı)	İkinci dereceden (substrat ve baza bağlı)
Adım Sayısı	İki adımlı (önce ayrılan grup kopar, sonra baz gelir)	Tek adımlı (her şey eş zamanlı)
Ara Ürün	Karbokatyon oluşur	Ara ürün yoktur, yalnızca geçiş hali vardır
Stereokimya	Seçicilik düşüktür	Anti-periplanar geometri zorunludur
Baz	Zayıf bazlarla da gerçekleşebilir	Genellikle güçlü baz gerektirir

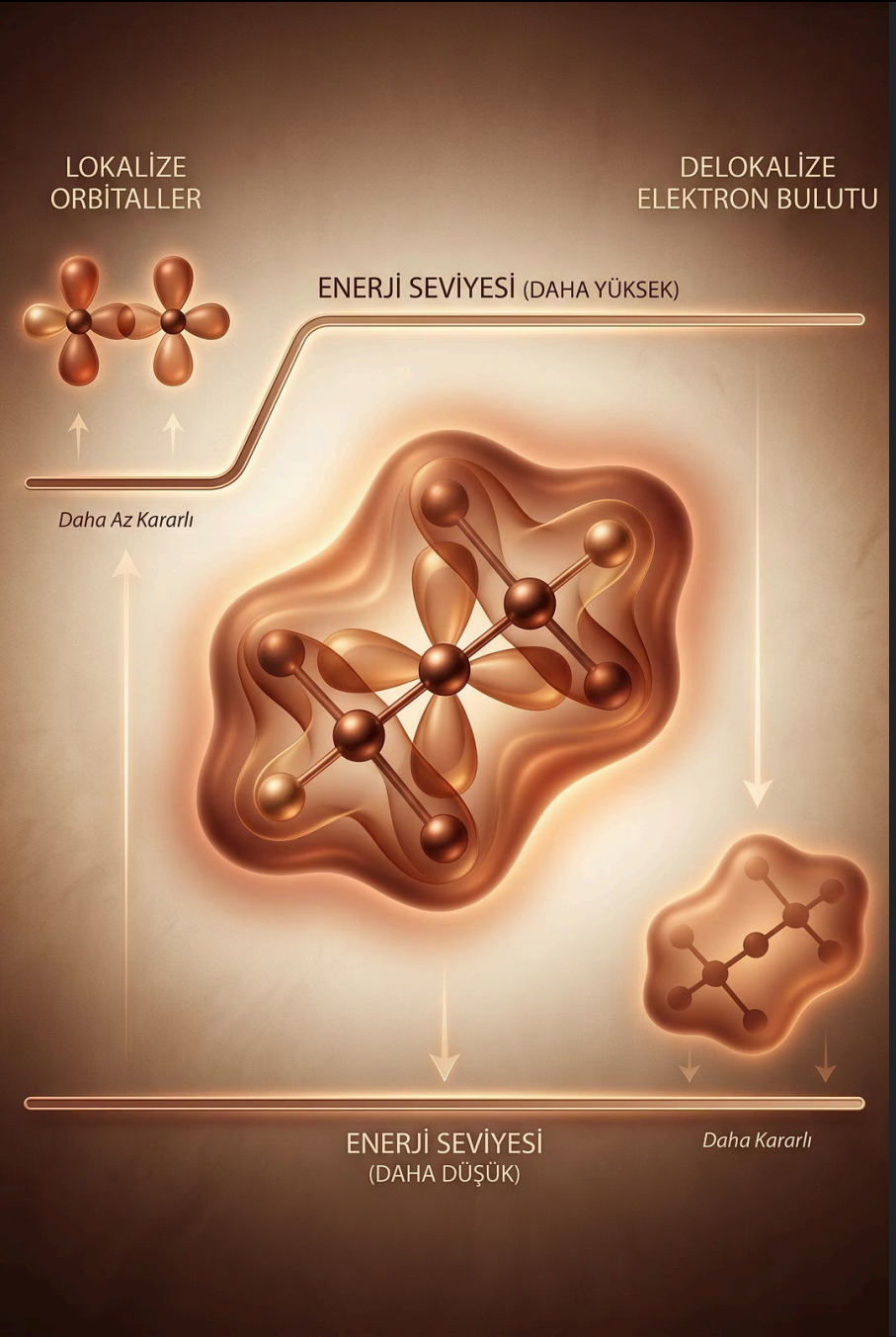
Zaitsev Kuralı: Kararlılığın Tercihi

Bir molekülde birden fazla β-hidrojen varsa, teorik olarak birden fazla alken oluşabilir. Ancak bir ürün **ana ürün** olarak öne çıkar.

Zaitsev Kuralı: Baz katalizli eliminasyonda, çift bağın karbonlarına en fazla alkil grubunun bağlı olduğu **(en çok sübstitüye) alken ana ürün olarak oluşur.**

Kararlılık Sıralaması

1	Eten
2	Monosübstitüye
3	Disübstitüye
4	Trisübstitüye
5	Tetrasübstitüye



Hiperkonjugasyon: Neden En Sübstitüye Alken Daha Kararlı?

Çift bağ karbonlarına bağlı alkil gruplarındaki C–H sigma bağları, çift bağın boş π* orbitali ile etkileşime girerek elektron yoğunluğunu tüm moleküle yayar.

Enerji Düşüşü

Bu etkileşim molekülün toplam enerjisini düşürür → kararlılık artar

Alkil Grubu Etkisi

Ne kadar çok alkil grubu varsa hiperkonjugasyon o kadar güçlüdür

> Basitçe söylemek gerekirse: komşu gruplar çift bağın yükünü paylaşarak molekülü "rahatlatır." Bu bir tesadüf değil, atomların birbirini tamamlayacak şekilde tasarlanmış olmasının sonucudur.

Zaitsev mi, Hofmann mı? Kinetik Kontrol

Zaitsev kuralı mutlak değildir. **Hacimli bazlar** (örneğin potasyum tert-bütoksit) kullanıldığında kural bozulur:

Bu durum, **termodinamik kontrol** (en kararlı ürün) ile **kinetik kontrol** (en hızlı oluşan ürün) arasındaki dengenin ortam şartlarına göre değiştiğini gösterir.

→ Hacimli baz, iç kısımdaki protona ulaşamaz

→ En kolay erişilen uç protonu koparır

→ Sonuç: daha az sübstitüye **Hofmann ürünü** ana ürün olur

Güncel Araştırma: Z-Seçici Sentez

Klasik E2, anti-periplanar geometri ve sterik itmeler nedeniyle genellikle *trans* (E) izomerini tercih eder. Z-alken sentezi uzun yıllar boyunca zorlu bir hedef olmuştur.

01

Elektrokimyasal Dönüşüm

Araştırmacılar terminal alkenleri **elektrokimyasal yöntemlerle** geçici ara ürünlere dönüştürdü

02

Geçiş Halinin Stabilizasyonu

Özel elektrostatik ve orbital etkileşimleri, normalde tercih edilmeyen geçiş halini stabilize etti

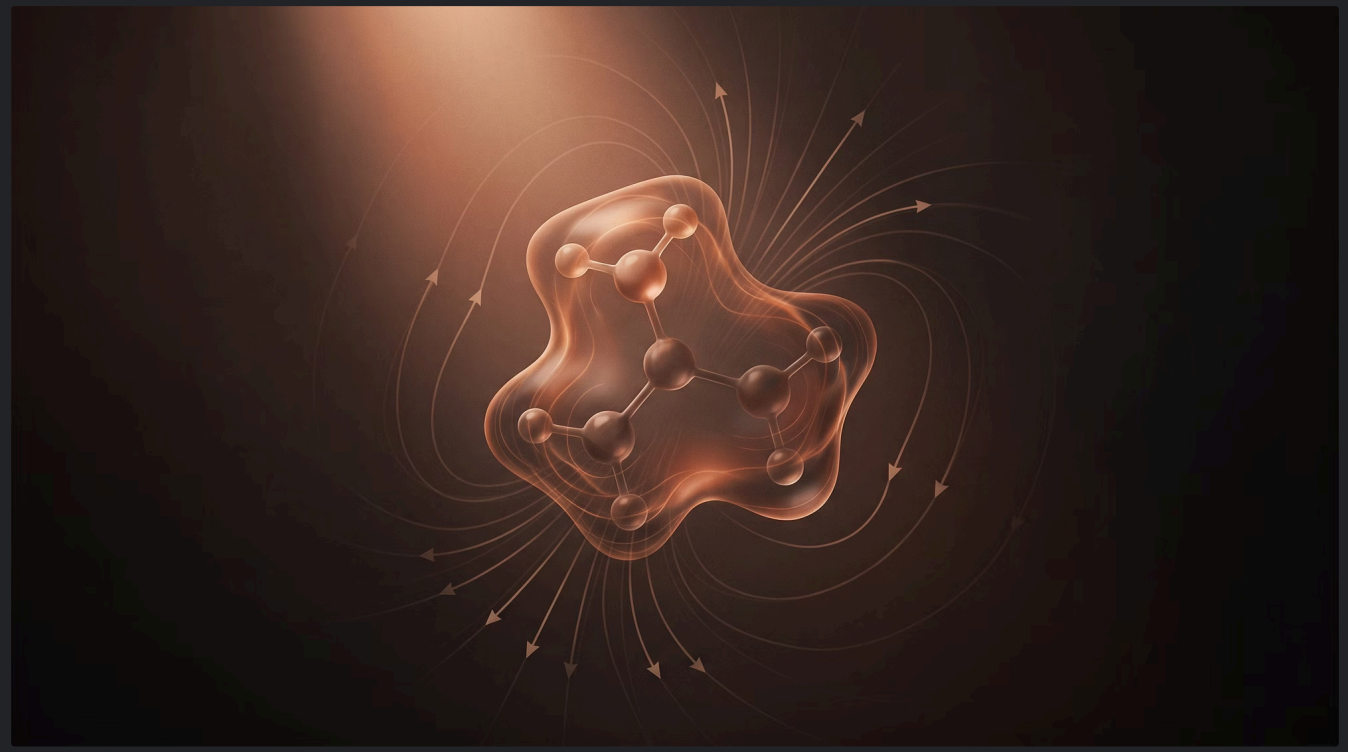
03

Z-Alken Sentezi

Sonuç: klasik kuralların aksine seçici Z-alken sentezi başarıldı

Madde, uygun şartlar altında farklı davranış kalıpları sergileyebilecek şekilde **programlanmış** bir esnekliğe sahiptir.

Güncel Araştırma: Dış Elektrik Alanları ile Kontrol



Teorik incelemeler, yönlendirilmiş **dış elektrik alanlarının** E2 reaksiyonu üzerindeki etkisini ortaya koymuştur:

Bu bulgu, maddenin dış etkilere karşı son derece hassas ve yönlendirilebilir bir yapıda tasarlandığını göstermektedir.

Elektron Dağılımının Polarizasyonu

Bağ ekseni boyunca uygun yönde uygulanan elektrik alanı, geçiş halindeki elektron dağılımını polarize eder

Enerji Bariyerinin Düşürülmesi

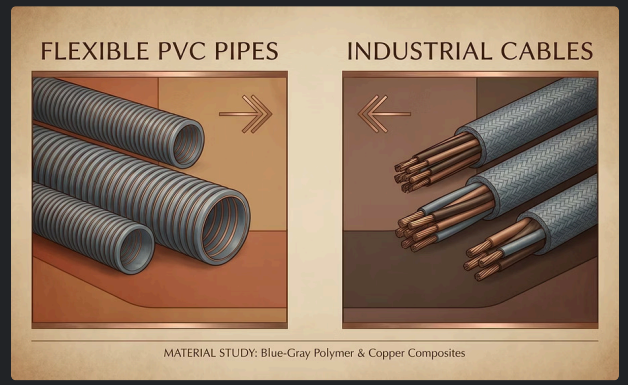
Belirli rezonans yapıları stabilize edilerek E2'nin enerji bariyeri düşürülür

E2 / SN2 Seçiciliği

E2 reaksiyonu, SN2 reaksiyonuna karşı tercih edilir hale getirilebilir

Polimer Endüstrisinde Eliminasyon

Günlük hayattaki plastiklerin büyük bölümü, eliminasyon reaksiyonlarıyla üretilen alkenlerden yapılır:



PVC

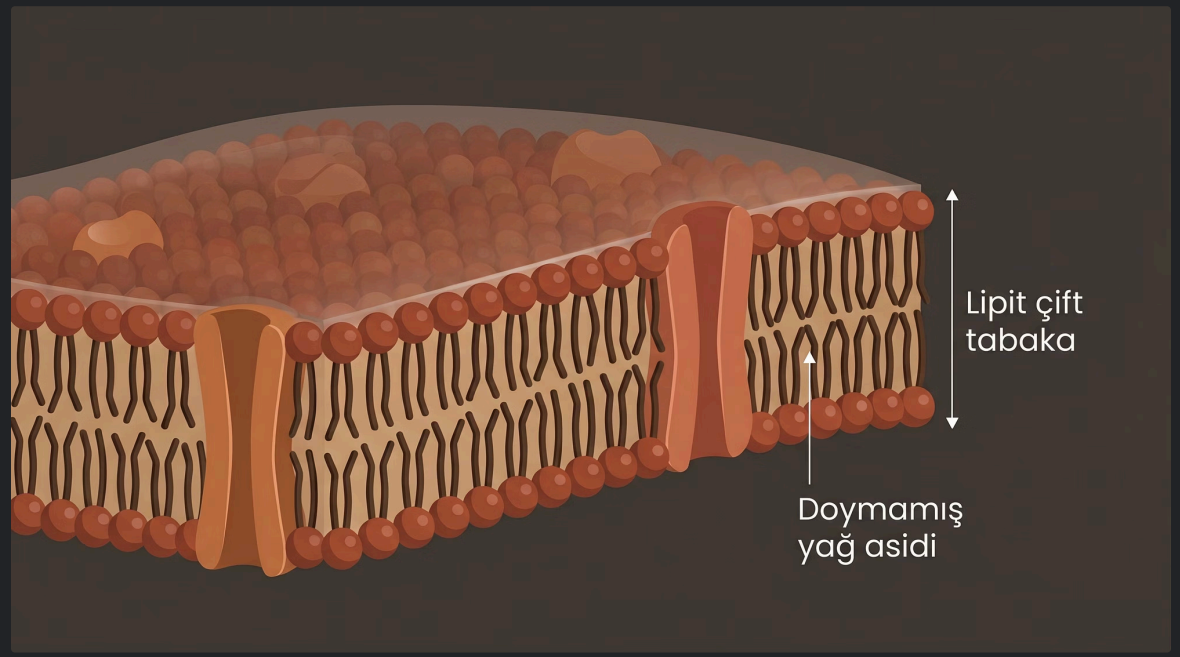
1,2-dikloroetandan yüksek sıcaklıkta HCl elimine edilerek vinil klorür üretilir; borular, kablolar, esnek malzemeler bu yolla elde edilir

Polistiren

Etilbenzenden hidrojen elimine edilerek stiren sentezlenir; köpük bardaklar ve yalıtım malzemeleri bu monomerden üretilir

Cansız atomların, eliminasyon mekanizmaları aracılığıyla hayatı kolaylaştıran işlevsel malzemelere dönüştürülmesi arkasındaki ilim ve hikmeti düşündürür.

Biyolojik Sistemlerde Eliminasyon



Canlı organizmaların metabolizmasında da eliminasyon reaksiyonları hayati işlevler üstlenir:

Yağ Asidi Sentezi

Enzimler bir eliminasyon reaksiyonu gerçekleştirerek su uzaklaştırır ve zincire çift bağ (doymamışlık) kazandırır; hücre zarlarının akışkanlığı bu doymamış yapılara bağlıdır

Etilen Hormonu

Bitkilerde enzimler aracılığıyla gerçekleştirilen oksidatif eliminasyon ile üretilir; bir muzun sararması veya domatesin kızarması bu moleküler dönüşümün görünür sonucudur

Mürekkep mi, Şiir mi? Hammadde ve Sanat

Alkil halojenürler; karbon, hidrojen ve halojen atomlarından oluşur. Tek başlarına çoğu zaman toksik veya işlevsizdir — tıpkı hokkadaki mürekkep damlaları gibi.

E2 mekanizması aracılığıyla bu atomlar belirli açılarla ve belirli bir sırayla yeniden dizildiğinde ortaya çıkan alken, hammaddesinde bulunmayan yepyeni özellikler kazanır:

Isı Yalıtımı

Polimerleşerek ısı yalıtan bir malzeme olabilir

İlaç Etken Maddesi

Bir ilacın etkin bileşeni olabilir

Haberci Molekül

Meyveyi olgunlaştıran bir haberci molekül olabilir

> Stiren monomerinin polistirene dönüşmesi atomların kendi marifeti değil; onların tabi kılındığı nizamın mükemmel işleyişinin bir meyvesidir.

E2 ve Zaitsev: Dersin Özeti

$sp^3 \rightarrow sp^2$

İki sigma bağı kırılıp bir pi bağı inşa edilir; bu dönüşüm güçlü bir baz olmadan tetiklenemez

Konsertif Mekanizma

Dört olay eş zamanlı gerçekleşir; herhangi bir ara ürün oluşmaz

Anti-Periplanar Zorunluluğu

180 derecelik hizalama sağlanmadan orbital örtüşmesi ve dolayısıyla reaksiyon gerçekleşmez

Zaitsev Kuralı

En çok sübstitüye alken hiperkonjugasyon sayesinde en kararlı ürün olarak öne çıkar

Hofmann İstisnası

Hacimli bazlar kullanıldığında kinetik kontrol devreye girer ve daha az sübstitüye ürün elde edilir

> Bimoleküler kinetiğin zamanlamasından anti-periplanar geometrinin uzaysal hassasiyetine kadar her detay, tesadüfe yer bırakmayan bir ölçü ile işlemektedir.